

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 4 月 26 日 (26.04.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/29136 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 79/08,
C09J 179/08, H01L 21/60 // H05K 1/03
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/07046
- (22) 国際出願日: 2000 年 10 月 11 日 (11.10.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願平 11/294691
1999 年 10 月 18 日 (18.10.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本メ
クトロン株式会社 (NIPPON MEKTRON, LIMITED)
[JP/JP]; 〒105-8585 東京都港区芝大門 1-12-15 Tokyo
(JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 林 正彦 (LIN,

Jenq-Tain) [JP/-]; 〒319-1541 茨城県北茨城市磯原町
磯原 6-94 Ibaraki (JP). 関根博行 (SEKINE, Hiroyuki)
[JP/JP]; 〒319-1546 茨城県北茨城市磯原町大塚 444
Ibaraki (JP). ルサノフアルクサンドル リボビッチ (RU-
SANOV, Alexandre L'vovich) [RU/RU]; 117593 モスク
ワ市 リトフスキー プリパール 13/12 クバルティエーラ
513 Moscow (RU). エルシーナ リュボフ ポリソフナ
(ELCHINA, Lyubov Borisovna) [RU/RU]; 143980 モス
クワ リージョン マスクフスカヤ オープラス キツェ
レツノ ドローニイ ウリツァ ケラミチスカヤ 15 クバル
ティエーラ 15 Moscow Region (RU). カザコバリー
ナ ヴァレンチノフナ (KAZAKOVA, Calina Valenti-
novna) [RU/RU]; 127322 モスクワ市 ウリツァ ヤブロ
チコバ 19 クバルティエーラ 19 Moscow (RU). ヴィゴ
スキー ヤコフ セミオノビッチ (VYGODSKII, Yakov
Semionovich) [RU/RU]; 117421 モスクワ市 ウリツァ
ナバトロフ 34 クバルティエーラ 4-199 Moscow (RU).

(74) 代理人: 吉田俊夫, 外 (YOSHIDA, Toshio et al.); 〒
150-0022 東京都渋谷区恵比寿南 1-21-11 ヒルサイド
恵比寿 202 吉田特許事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: NOVEL POLYIMIDE COPOLYMER AND METAL LAMINATE CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: 新規ポリイミド共重合体およびそれを用いた金属積層体

(57) Abstract: A novel polyimide copolymer which is either a copolymer of isopropylidenebis(4-phenyleneoxy-4-phthalic acid) di-
anhydride and 6-amino-2-(p-aminophenyl)benzimidazole or a copolymer of two tetracarboxylic dianhydrides consisting of isopropyl-
idenebis(4-phenyleneoxy-4-phthalic acid) dianhydride and 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride and 6-amino-2-(p-
aminophenyl)benzimidazole. This polyimide copolymer can be laminated directly to a metal foil to form a metal laminate, which
has a fully satisfactory peel strength.

(57) 要約:

イソプロピリデンビス(4-フェニレンオキシ-4-フタル酸)二無水物と6-
アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾールとの共重合体または
イソプロピリデンビス(4-フェニレンオキシ-4-フタル酸)二無水物およ
び3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物よりなる2種
類のテトラカルボン酸二無水物と6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベン
ゾイミダゾールとの共重合体である新規ポリイミド共重合体。このポリ
イミド共重合体は、直接金属箔に積層して金属積層体を形成させること
ができ、形成された金属積層体はピール強度を十分に満足させる。

WO 01/29136 A1



(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, RU, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, IT).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

新規ポリイミド共重合体およびそれを用いた金属積層体

5 技術分野

本発明は、新規ポリイミド共重合体およびそれを用いた金属積層体に関する。更に詳しくは、金属箔との接着などに有効に使用し得る新規ポリイミド共重合体およびそれを用いた金属積層体に関する。

背景技術

- 10 従来、フレキシブル配線基板等の金属積層体は、銅箔等の金属箔と芳香族ポリイミドフィルムとをエポキシ樹脂、ウレタン樹脂等の接着剤を用いて貼り合わせるにより製造されている。しかしながら、このような接着剤を用いて製造されたフレキシブル配線基板は、半田工程における高温や高温環境用途による接着剤層の剥れ、ドリル工程におけるスミア発生など、用いられた接着剤に起因する種々の問題がみられる。
- 15

こうした問題を根本的に解決するためには、接着剤層をなくし、芳香族ポリイミドを直接金属箔に積層すればよいが、このようにして得られる金属積層体は、ピール強度の点で満足されないものが多い。

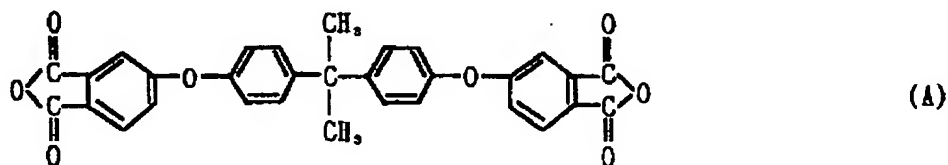
発明の開示

- 20 本発明の目的は、直接金属箔に積層して金属積層体を形成し得る芳香族ポリイミドであって、形成された金属積層体のピール強度を十分に満足させ得るものを提供することにある。

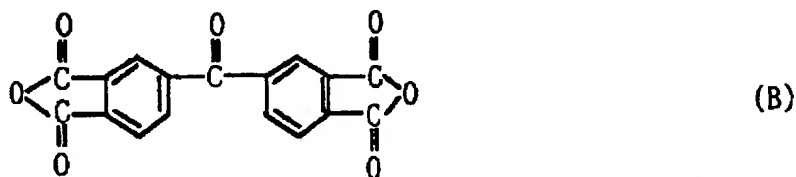
- かかる本発明の目的は、イソプロピリデンビス(4-フェニレンオキシ-4-フタル酸)二無水物と6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾールとの共重合体またはイソプロピリデンビス(4-フェニレンオキシ-4-フタル酸)二無水物および3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン
- 25

酸二無水物よりなる2種類のテトラカルボン酸二無水物と6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズイミダゾールとの共重合体である新規ポリイミド共重合体によって達成される。

本発明に係る新規ポリイミド共重合体のテトラカルボン酸二無水物として、イソプロピリデンビス(4-フェニレンオキシ-4-フタル酸)二無水物



またはこれと3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物

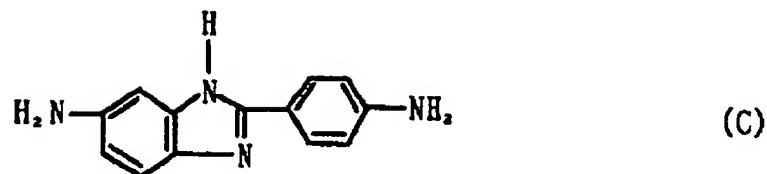


との混合物が用いられる。

(A)成分と(B)成分とが併用される場合には、(B)成分は(A)成分との混合物中約90モル%以下、好ましくは約80モル%以下の割合で用いられる。

(B)成分がこれ以上の割合で用いられると、相対的に(A)成分量が約10モル%以下となり、得られるポリイミド共重合体の有機溶媒溶解性が低下するようになる。

これらのテトラカルボン酸二無水物と反応するジアミンとしては、6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンズイミダゾール

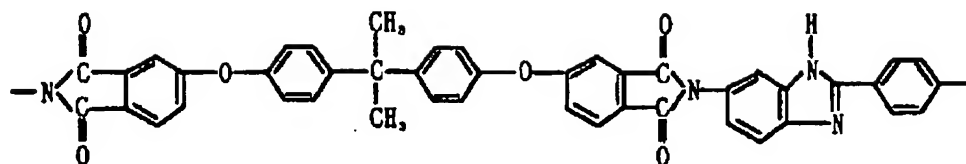


が用いられる。

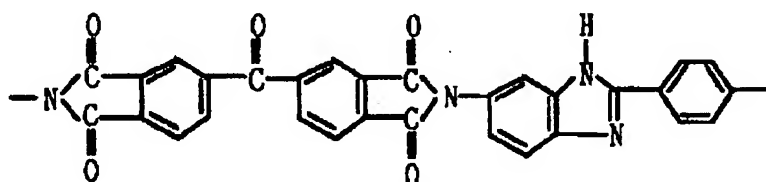
テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の非プロトン性極性溶媒中でも行われるが、好ましくはm-クレゾール等の極性溶媒中で行われる。実際には、テトラカルボン酸二無水物の極性溶媒溶液中に、約0～60℃の温度を保ち、攪拌しながら、ジアミンの極性溶媒溶液を滴下し、滴下終了後約0～60℃の温度で約0.5～5時間程度攪拌条件下に反応させる。このような反応によってポリアミック酸が生成するものと考えられ、環化脱水反応によるポリイミド化反応を完結させるために、反応の後半において約100～250℃、好ましくは約150～200℃での加熱が攪拌条件下で約2～8時間程度行われる。なお、テトラカルボン酸二無水物溶液中には、触媒としての安息香酸等が添加されて反応に用いられる。

反応混合物をメタノール等の不溶性有機溶媒中に注ぐと、白色のポリイミド共重合体を得られる。得られた共重合体は、約250～330℃のガラス転移点 (T_g) および約0.2～3.0dlの η_{red} (N-メチル-2-ピロリドン) を有する。この共重合体を金属箔との積層に用いる場合には、この反応混合物であるポリイミド共重合体溶液からポリイミド共重合体をこのように分離することなく、溶液状態のまま直接金属箔との積層に用いることもできる。

テトラカルボン酸二無水物(A)とジアミン(C)との反応により、次のような繰り返し単位を有するポリイミド共重合体を得られる。



また、テトラカルボン酸二無水物(A)と共に(B)を用いた場合には、ジ
アミン(C)との反応により、上記繰り返し単位に加えて、次のような繰
り返し単位を有するポリイミド共重合体を得られる。



5

- かかる新規ポリイミド共重合体を用いての金属積層体の製造は、銅箔
によって代表される金属箔上にポリイミド共重合体溶液をキャストイン
グ法等によって塗布し、約60～200℃、好ましくは約80～120℃の温度お
よび約150～200℃の温度の2段階でそれぞれ約5～60分間程度加熱して、
- 10 約3～75 μm 程度の膜厚のポリイミド共重合体層を形成させることによっ
て行われ、共重合体層の片面に金属箔を積層させた金属積層体を形成さ
せる。共重合体層の他の片面側に更に金属箔を重ね合せ、約150～400℃、
好ましくは約200～350℃の温度に加熱されたラミネートロール間を加圧
下に通過させると、転写先用の金属箔を容易に接合することができ、銅
- 15 張り材等の両面積層体を形成させることができる。

発明を実施するための最良の形態

次に、実施例について本発明を説明する。

実施例 1

- 攪拌装置を備えた容量1Lの四口フラスコ中に、イソプロピリデンビス
- 20 (4-フェニレンオキシ-4-フタル酸)二無水物26g(0.05モル)、3,3',4,
4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物16.1g(0.05モル)および

安息香酸12.2gをm-クレゾール500mlに溶解させた溶液を仕込み、そこに6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾール22.4g(0.1モル)を30°C以下に温度を保ちながら加え、室温下で1時間攪拌してポリアミック酸溶液を得た。この溶液をそのまま200°C迄温度を上げ、その温度で5時間攪拌を継続した。反応混合物をメタノール500ml中に注ぎ、沈殿物を口過、乾燥させて、61gのポリイミド共重合体を得た。

得られたポリイミド共重合体は、 $T_g=308^{\circ}\text{C}$ 、 η_{red} (N-メチル-2-ピロリドン)=1.20dlで、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、m-クレゾールに可溶性である。

10 このポリイミド共重合体の15重量%N-メチル-2-ピロリドン溶液を銅箔(厚さ18 μm)上にキャストイング法によって塗布し、塗布層を80°Cで30分間、次いで180°Cで30分間加熱し、銅箔上に膜厚25 μm の積層シートを形成させ、260°Cで2時間エージングすることにより、カールしない片面積層体を得た。更に、この積層シートと銅箔(厚さ18 μm)とを重ね合せ、15 330°Cに加熱されたラミネートロール間を加圧しながら通過させて圧着させ、両面積層体を得た。

得られた銅箔/ポリイミド共重合体/銅箔積層体について、JIS C-6481法によりピール強度を測定すると、室温条件下では2.1Kg/cm、また150°Cの熱時条件下では1.4Kg/cmであった。更に、これの半田耐熱性を300°C、1分間の条件下で観察すると、ポリイミド共重合体層に膨れはみられなかった。

実施例 2

実施例1において、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を用いずに、イソプロピリデンビス(4-フェニレンオキシ-4-フタル酸)二無水物量を52g(0.1モル)に変更し、71gのポリイミド共重合体を得た。

得られたポリイミド共重合体は、 $T_g=275^{\circ}\text{C}$ 、 η_{red} (N-メチル-2-ピロリドン)=1.20dlで、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、フェノール、*m*-クレゾールに可溶性である。

- このポリイミド共重合体の15重量%N-メチル-2-ピロリドン溶液を用い、
- 5 実施例1と同様にして、銅箔(18 μm)/ポリイミド共重合体(25 μm)/銅箔(18 μm)積層体を製造し、これについてピール強度を測定すると、室温条件下では1.8Kg/cm、また300 $^{\circ}\text{C}$ 、1分間の熱時条件下では1.6Kg/cmであった。更に、半田耐熱性試験での膨れもみられなかった。

比較例

- 10 実施例1において、イソプロピリデン(4-フェニレンオキシ-4-フタル酸)二無水物を用いずに3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物量を32.2g(0.1モル)に変更し、50gのポリイミド共重合体を得た。

- 得られたポリイミド共重合体は、 $T_g=390^{\circ}\text{C}$ で、ジメチルホルムアミド、
- 15 ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、*m*-クレゾールには不溶性のため、溶液形成ができず、銅箔との積層体の形成ができなかった。
- 産業上の利用可能性

- 本発明に係る新規ポリイミド共重合体は、それ自身が高接着強度を有しており、接着剤層を介することなく金属箔と接合させても、
- 20 強度の点で満足される金属積層体を与えることができる。しかも、半田耐熱性の点でもすぐれているので、この金属積層体は柔軟な金属箔貼り積層板として、カールすることなく、フレキシブル配線基板等として好適に使用することができる。

請 求 の 範 囲

1. イソプロピリデンビス(4-フェニレンオキシ-4-フタル酸)二無水物と6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾールとの共重合体である新規ポリイミド共重合体。
5
2. イソプロピリデンビス(4-フェニレンオキシ-4-フタル酸)二無水物および3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物よりなる2種類のテトラカルボン酸二無水物と6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾールとの共重合体である新規ポリイミド共重合体。
10
3. イソプロピリデンビス(4-フェニレンオキシ-4-フタル酸)二無水物またはこれと3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物よりなる2種類のテトラカルボン酸二無水物と6-アミノ-2-(p-アミノフェニル)ベンゾイミダゾールとを極性溶媒中で反応させ、ポリアミック酸を形成させた後、環化脱水反応することを特徴とする新規ポリイミド
15 共重合体の製造法。
4. 極性溶媒がm-クレゾールである請求項3記載の新規ポリイミド共重合体の製造法。
5. 安息香酸触媒の存在下で反応が行われる請求項3記載の新規ポリイミド共重合体の製造法。
- 20 6. 金属箔との接合に用いられる請求項1記載の新規ポリイミド共重合体。
7. 金属箔との接合に用いられる請求項2記載の新規ポリイミド共重合体。
8. 請求項1記載のポリイミド共重合体層の片面に金属箔を積層させた
25 金属積層体。
9. 請求項2記載のポリイミド共重合体層の片面に金属箔を積層させた

金属積層体。

10. 請求項1記載のポリイミド共重合体層の両面に金属箔を積層させた金属積層体。

11. 請求項2記載のポリイミド共重合体層の両面に金属箔を積層させた金属積層体。

5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/07046

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L79/08, C09J179/08, H01L21/60//H05K1/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L79/08, C09J179/08, H01L21/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-104542, A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 15 April, 1994 (15.04.94) (Family: none)	1-11
A	US, 5290909, A (Industrial Technology Research Institute), 01 March, 1994 (01.03.94) & US, 5418066, A	1-11
A	JP, 45-1832, B1 (Taoka Senryo Seizo K.K.), 21 January, 1970 (21.01.70) (Family: none)	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 December, 2000 (21.12.00)Date of mailing of the international search report
16 January, 2001 (16.01.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08L79/08, C09J179/08, H01L21/60//H05K1/03		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08L79/08, C09J179/08, H01L21/60		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA (STN), REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-104542, A (信越化学工業株式会社) 15. 4 月. 1994 (15. 04. 94) (ファミリーなし)	1-11
A	US, 5290909, A (Industrial Technology Research Institute) 1. 3月. 1994 (01. 03. 94) &US, 5418066, A	1-11
A	JP, 45-1832, B1 (田岡染料製造株式会社) 21. 1 月. 1970 (21. 01. 70) (ファミリーなし)	1-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 21. 12. 00	国際調査報告の発送日 16.01.01	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 村上 騎見高 電話番号 03-3581-1101 内線 3456	4J 8827 